

PCT/JP2004/008289

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.06.2004

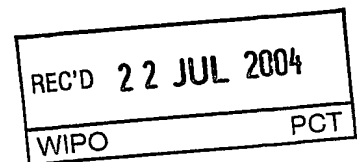
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-165279  
[ST. 10/C]: [JP2003-165279]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社  
ユニケミカル株式会社



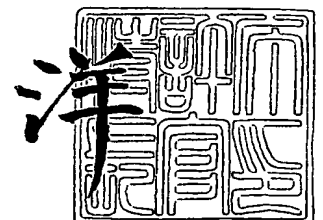
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3059487

【書類名】 特許願

【整理番号】 253996

【提出日】 平成15年 6月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明の名称】 シロキサン高分子電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 張 祖依

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 小林 本和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 山田 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 襟立 信二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 榊原 悌互

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府大阪市淀川区西中島 6 丁目 2 番 3 号 新大阪第 7  
地産ビル 6 1 5 号 ユニケミカル株式会社内

**【氏名】** 伊藤 維厚

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 奈良県生駒郡三郷町城山台 5 丁目 1 1 番 1 2 号 ユニケ  
ミカル株式会社内

**【氏名】** 神崎 吉夫

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【代表者】** 御手洗 富士夫

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 592187833

**【氏名又は名称】** ユニケミカル株式会社

**【代表者】** 神崎 吉夫

**【代理人】**

**【識別番号】** 100069017

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 渡辺 徳廣

**【電話番号】** 03-3918-6686

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 015417

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シロキサン高分子電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池

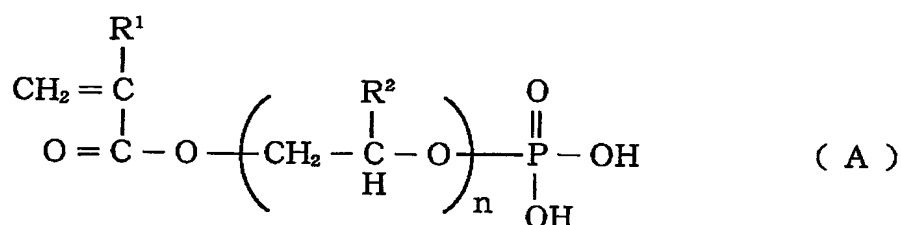
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する (メタ) アクリル酸エステル類がビニル重合し、かつシロキサン架橋してなるポリシロキサンを含有することを特徴とするシロキサン高分子電解質膜。

【請求項 2】 前記加水分解生成物がメチルアルコキシシランと、アルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステル類を加水分解・縮重合して得た加水分解生成物であることを特徴とする請求項 1 記載のシロキサン高分子電解質膜。

【請求項 3】 前記リン酸基を含有する (メタ) アクリル酸エステル類は、下記一般式 (A)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$ はH、 $\text{CH}_3$ または $\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $n$ は1～10の整数を示す。)

により表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のシロキサン高分子電解質膜。

【請求項 4】 前記シロキサンの硬化剤又はシロキサン架橋成分により、硬化させることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載のシロキサン高分子電解質膜。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のシロキサン高分子電解質膜を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、燃料電池用電解質膜、イオン交換膜などに好適に利用できるリン酸基含有シロキサン高分子電解質膜に関する。さらに詳しくは、耐熱性、耐有機溶剤性に優れ、広い温度範囲及び湿度範囲にわたり高いプロトン導電性を示すリン酸基含有シロキサン高分子固体電解質膜およびその膜を用いた固体高分子型燃料電池に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

プロトン導電材料に用いられる有機系材料としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー、パーフルオロカルボン酸ポリマーなどの有機系材料が報告されている（例えば、非特許文献1～3参照）。このような有機系材料は、ポリマーの溶液から基板あるいは電極上に容易にフィルムを形成できるという利点があり、高出力、高エネルギー密度の固体電解質として、ロケットの燃料電池等に既に実用化されている（N a f i o n等）。しかし、有機系材料は室温下、含水状態においては高いプロトン導電性を示すものの、100℃以上の高温では導電率がしばしば低下するという問題がある。

**【0003】**

特許文献1には、リン酸基を含有するアクリル酸エステル類の重合体を高分子電解質とする技術が開示されている。これらの膜には、基本的に有機主鎖より成り立っているために、耐熱性が弱いという問題があると共に、燃料である水素ガスやメタノールに対するバリアー性が低いと問題もある。

**【0004】**

特許文献2には、ナノレベルでウレタン結合がある無機材料と有機材料との複合構造に導電性付与剤であるリン酸化合物を導入し、高温領域で動作できるプロトン導電性薄膜が開示されている。

**【0005】**

また、特許文献3には、スルホン酸官能基を有するボロシロキサン骨格を持つプロトン導電物質が開示されている。このような無機成分を導入することにより、膜の耐熱性が上がるものの、耐水性が依然弱いという問題があった。

【0006】

また、特許文献4には、アクリルオルガノシロキサン、ポリアクリレート又はポリメタクリレート、燐含有アクリルモノマー及び光重合開始剤からなる紫外線組成物が開示されている。この組成物は基材との密着性が良好な塗膜が得られるものの、プロトン導電性が殆ど無いため、電解質膜には使えない。

【0007】

【非特許文献1】

“Polymer Preprints, Japan” Vol. 42, No. 7, p2490~2492 (1993年)

【非特許文献2】

“Polymer Preprints, Japan” Vol. 43, No. 3, p735~p736 (1994年)

【非特許文献3】

“Polymer Preprints, Japan” Vol. 42, No. 3, p730 (1993年)

【特許文献1】

特開2001-114834号公報

【特許文献2】

特開2000-90946号公報

【特許文献3】

特開2002-184427号公報

【特許文献4】

特開平2-110121号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この様な従来技術に鑑みてなされたものであり、幅広い温度領域及

び湿度領域において高いプロトン導電性を有し、耐水性や耐メタノール性が優れたシロキサン高分子電解質膜及びその電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、次に記載する事項により特定することが出来る。

すなわち、本発明は、(メタ)アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステル類がビニル重合し、かつシロキサン架橋してなるポリシロキサンを含有することを特徴とするシロキサン高分子電解質膜である。

#### 【0010】

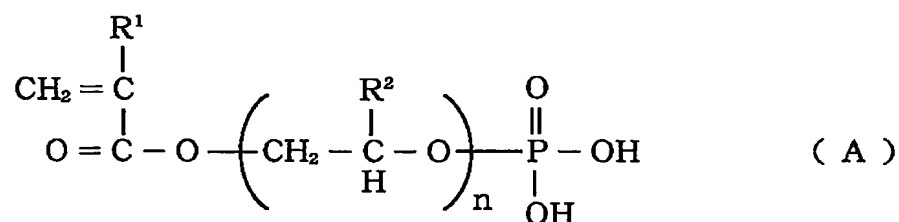
前記加水分解生成物がメチルアルコキシシランと、アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類を加水分解・縮重合して得た加水分解生成物であることが好ましい。

#### 【0011】

前記リン酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステル類は、下記一般式(A)

#### 【0012】

##### 【化2】



#### 【0013】

(式中、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$ はH、 $\text{CH}_3$ または $\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $n$ は1～10の整数を示す。)

により表される化合物であることが好ましい。

#### 【0014】

前記シロキサンの硬化剤又はシロキサン架橋成分により、硬化させることが好



ましい。

また、本発明は、上記のシロキサン高分子電解質膜を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

#### 【0015】

本発明の高分子電解質膜には、（メタ）アクリル酸エステル類官能基の重合によりシロキサン結合にリン酸基を固定化し、高いプロトン導電性が可能になる。電解質膜は最終的にシロキサン架橋によって固化され、メタノールや水素ガスに対するバリアー性が発現すると共に、高い耐熱性が可能になった。

#### 【0016】

本発明において、シロキサン架橋とは、シラノールやアルコキシ基などの間で縮重合反応のことを意味する。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のリン酸基含有ポリシロキサンを含有する高分子電解質膜について詳細に説明する。

本発明の高分子電解質膜は、（メタ）アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類が、ビニル重合し、かつシロキサン架橋してなるポリシロキサンを含有することを特徴とする。

#### 【0018】

本発明におけるポリシロキサンは、（メタ）アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類とをビニル重合し、その後にシロキサン架橋させることにより得ることができる。

#### 【0019】

本発明に用いられる（メタ）アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物としては、例えば、市販されている 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキ

シシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシシランなどを挙げることが出来る。

#### 【0020】

その加水分解生成物としては、(メタ)アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物単独で加水分解・縮重合したもの、または(メタ)アクリル酸エステル類官能基を有するシランと、(メタ)アクリル酸エステル類官能基を含まないシラン化合物(オルガノシラン)と、金属アルコキシドと共重縮合させて得たものが用いられる。オルガノシランの具体例としては、メチルトリメトキシシシラン、メチルトリエトキシシシラン、エチルトリメトキシシシラン、エチルトリエトキシシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシシラン、フェニルトリメトキシシシラン、ジメチルジメトキシシシラン、ジメチルジエトキシシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシシラン、ビニルトリメトキシシシラン等を挙げることが出来る。金属アルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシシラン、テトラエトキシシシランを挙げることができる。その中、好ましくはオルガノシランとの共縮合生成物を用い、より好ましくはメチルアルコキシシシランとの共縮合生成物を用いる。

#### 【0021】

加水分解生成物の中に含まれる(メタ)アクリル酸エステル類官能基の含有量はトータルのシリコンに対し、5モル%~100モル%で、より好ましくは10%~80%である。(メタ)アクリル酸エステル類官能基の含有量が5モル%以上であると、リン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類との重合が好適に進むので望ましい。

#### 【0022】

(メタ)アクリル酸エステル類官能基を有するシラン、オルガノシラン、金属アルコキシドの加水分解方法としては、メタノールなどのアルコール類やアセトンなどのケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類の溶媒にこれらのモノマーを適宜に溶かし、必要な水を添加して行う。反応を促進させるためには、塩酸などの無機酸或いはアンモニアなどの塩基を触媒として添加することが出来る。更に必要に応じて、溶媒の沸点までの温度で加熱すること

が出来る。また、他の合成法で得た類似のシロキサンオリゴマーを用いることもできる。

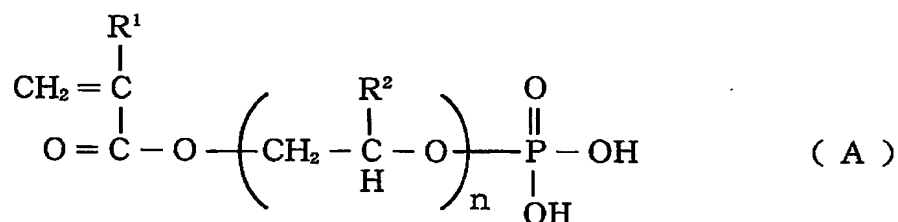
上述した加水分解生成物は溶媒に分散され、低粘性の状態でリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類とビニル重合を行う。

【0023】

本発明に用いられるリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類としては、下記の一般式（A）で表される化合物が挙げられる。

【0024】

【化3】



【0025】

式中、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ である。

$\text{R}^2$ はH、 $\text{CH}_3$ または $\text{CH}_2\text{Cl}$ である。

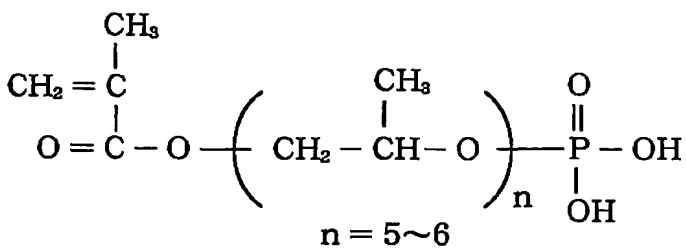
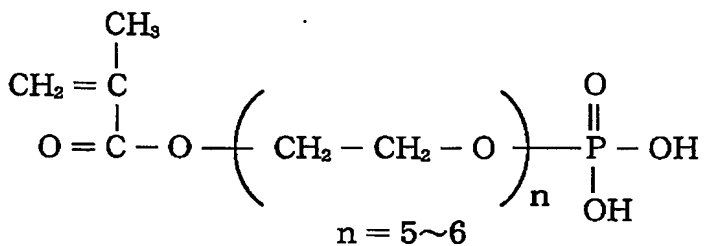
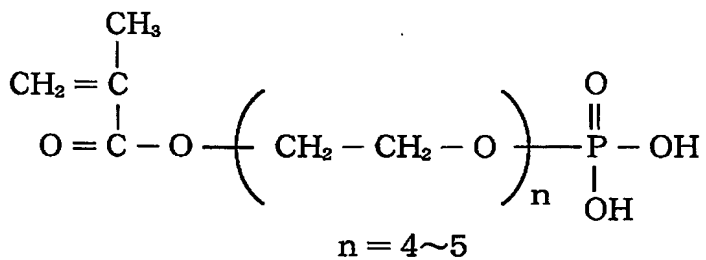
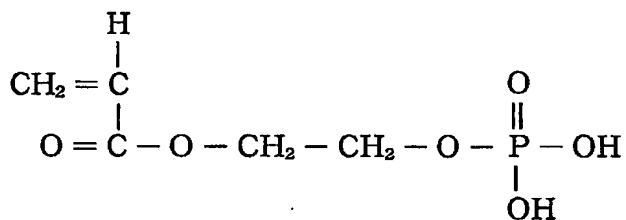
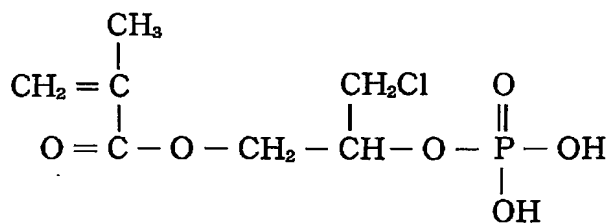
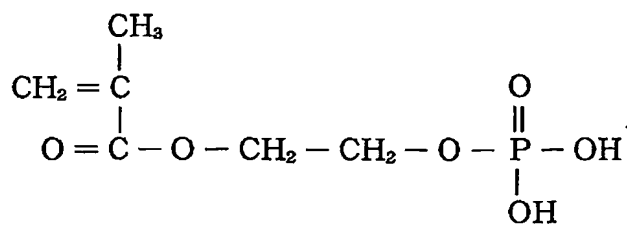
$n$ は1～10、好ましくは1～6の整数である。

【0026】

そのうち、本発明に好適に使用できる化合物の構造式を下記に示す。

【0027】

## 【化 4】



ホスマー PP

## 【0028】

これらの化合物は、ユニケミカル株式会社から商品名ホスマーとして販売されているものが挙げられ、適宜購入することができる。ただし、本発明に使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

## 【0029】

本発明における（メタ）アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類との重合反応において、原料中の比率として、リン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類が重量%として5～95%で、好ましく10～80%の範囲である。リン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類が5～95%の範囲であると、リン酸基由来プロトン導電性が高く、シロキサン由来の耐水性などの特性が発現するのが可能となる。

## 【0030】

また、必要に応じて、反応系には重合原料とし40重量%以下の他のビニル単量体を加えてもよい。ビニル単量体として、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、核置換スチレン類、アルキルビニルエーテル類、アルキルビニルエステル類、パーフルオロ・アルキルビニルエーテル類、パーフルオロ・アルキルビニルエステル類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイミドまたはフェニルマレイミド等が挙げられる。これらのビニル単量体の中で、特に好ましく用いることができるものは、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレン類、マレイミド、フェニルマレイミドである。

## 【0031】

ビニル重合反応は、（メタ）アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類とが溶解する共通溶媒中で、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、ジメチル-2, 2-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t e r t -

ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤等の重合開始剤を用いて行う。

#### 【0032】

反応溶媒としては、基本的にこれらの原料を可溶であるものであれば、使用できる。メタノールなどのアルコール類やアセトンなどのケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類の溶媒を用いることが出来る。また、2種類以上の混合溶媒を用いてよい。

#### 【0033】

リン酸基の酸性によって、(メタ)アクリル酸エステル類官能基を持つシロキサンがゲル化しやすくなる場合では、溶媒中にアミンまたはその誘導体を添加するか、或いはリン酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステル類のリン酸の部分予めアミンまたはその誘導体で置換しておくことが好ましい。これによって、反応系が中性側にシフトし、シロキサンの安定性が保たれる。

#### 【0034】

アミンまたはその誘導体の具体例として、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノールなどを挙げることが出来る。特に3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノールが好ましい。アミンまたはその誘導体は成膜後、加熱分解よりこの系から除くことができる。また、膜を塩酸や硫酸でプロトンとイオン交換させて、膜中のアミン類を取り除くこともできる。

#### 【0035】

反応系の溶媒とし、原料成分を100とした場合、重量比で100~2000程度用いるのが好ましく、より好ましくは150~1000である。重合開始剤は重量比で0.01~0.5程度用いるのが好ましく、より好ましくは0.1前後である。溶媒、重合開始剤の使用量が上記の範囲にないと、重合体がゲル化して様々な溶媒に不溶となり、製膜できなくなる等の問題が起こるので好ましくな

い。

#### 【0036】

重合条件としては、これらの反応溶液を攪拌しながら、40℃以上の温度で、より好ましくは、60℃以上で溶剤沸点以下の温度で重合を行う。

#### 【0037】

成膜前に、必要に応じてシロキサンマトリックスを強化するモノマー又はそのオリゴマー及びシロキサンの硬化剤を加えてもよい。

#### 【0038】

シロキサンマトリックスを強化するモノマーとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等の3官能シランとテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの4官能シランを挙げる事が出来る。

#### 【0039】

シロキサンの硬化剤としては、有機金属化合物、金属アルコキシド、その誘導体を好適に使用する。これらの化合物は残存のシラノールの重縮合を促進し、耐久性を持つシロキサンマトリックスが形成される。具体例として、スズアセチルアセトナート、ジブチルスズオクチレート、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズアセトナートなどの有機金属化合物、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*n*-ペントキシジルコニウム、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)ジルコニウム、テトラステアリルオキシジルコニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、モノ-*sec*-ブトキシ-プロポキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、トリエトキシ鉄(III)、トリ-*i*-プロポキシ鉄(III)、トリ-*i*-プロポキシインジウム、ペンタエトキシタン

グステン、ヘキサエトキシタングステン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの金属アルコキシドを挙げることができる。また、金属アルコキシドの加水分解より形成されるオリゴマーを用いてもよい。更に、 $\beta$ -ジケトンや酢酸などで部分安定化されたアルコキシドでもよい。

【0040】

更に、生成物に多くの残存アルコキシ基が残存する場合には、成膜前に水を添加して、加水分解・縮重合を促進させてもよい。この場合では、リン酸基が加水分解の触媒として働くが、必要に応じて塩酸などの他の酸触媒を加えてもよい。

【0041】

以下に本発明の重合反応の一例を示す。

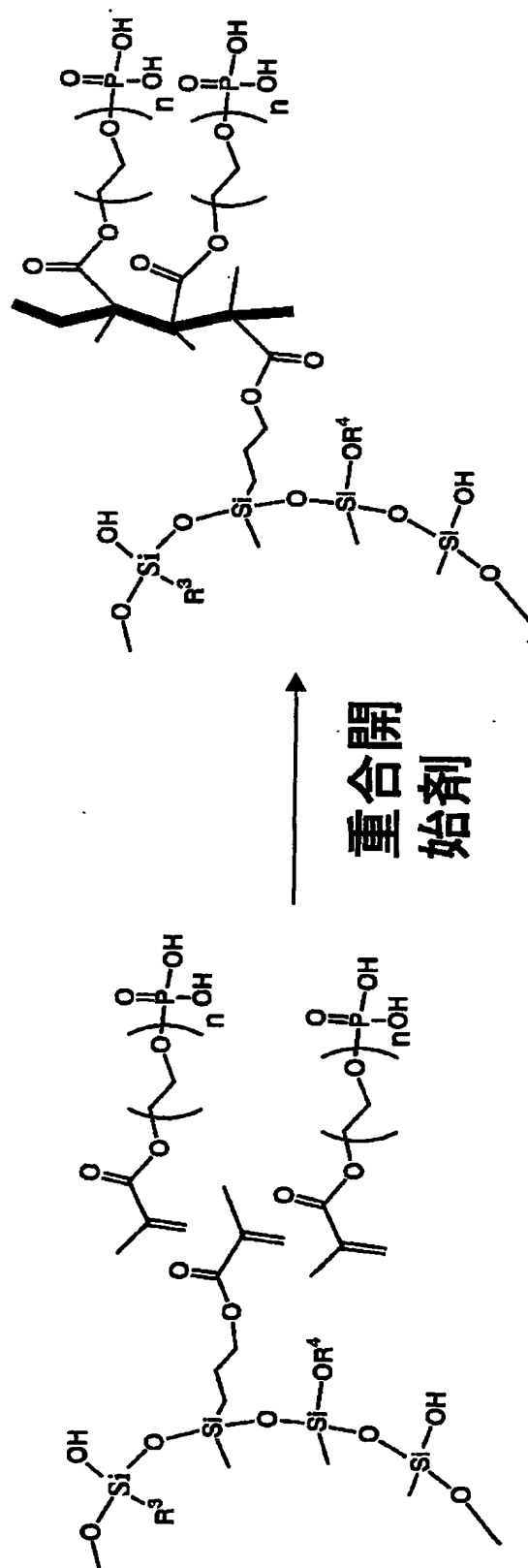
【0042】





【 0 0 4 3 】

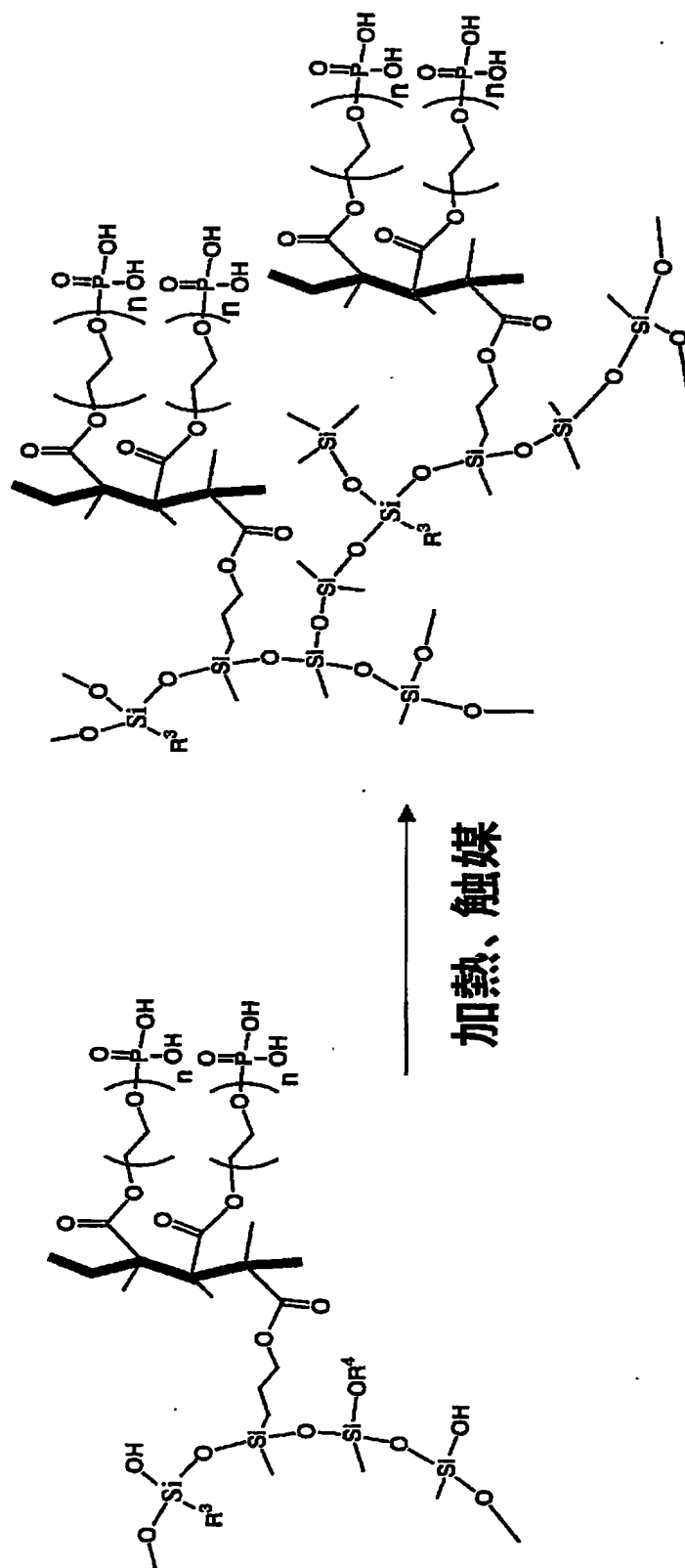
【化6】



ビニル重合

【 0 0 4 4 】

【化 7】



シロキサン架橋による硬化

(式中、 $R^3$ 、 $R^5$ はメチルなどのアルキル基、フェニル基、3-グリシドキシプロピル基、ビニル基などの有機基を示す。 $R^4$ 、 $R^6$ はメチル、エチルなどアルキル基を示す。 $a$ は0～3の整数を示し、 $b$ は0～2の整数を示す。 $n$ は1～10の整数を表す。)

#### 【0045】

上記の方法により得られたポリマー溶液から、公知の方法で電解質膜を形成する。電解質膜の膜の場合では、ポリマー溶液を基材の表面にキャストし、乾燥して電解質膜を得る。膜厚の調整はエアナイフ、バーコーター、ドクターブレード、メタリングロール及びドクターロール等を用いて行うことができる。

#### 【0046】

成膜後、シロキサン架橋を更に促進させ、膜の耐久性を向上させる。架橋促進法として、300℃以下の温度で乾燥または減圧乾燥する方法を用いる。

#### 【0047】

このように得たシロキサン高分子膜を固体電解質膜とし、公知の方法で電解質膜の両側に触媒、拡散層、電極を設け、燃料電池を組み立てることができる。

#### 【0048】

本発明における燃料電池の部分概略図の一例を図1に示す。

図1において、高分子電解質膜1の両面に電極触媒層2a、2bが設けられ、その外側に拡散層3a、3bを設け、さらにその外側に集電体を兼ねた電極が設けられる。

燃料極側の電極触媒層2aは、少なくとも白金触媒が担持された導電性炭素に水素イオン解離が可能な有機基を有している電極触媒よりなる。

#### 【0049】

本発明において用いられる白金触媒は、導電性炭素の表面に担持されていることが好ましい。担持された触媒の平均粒子径は細かいことが好ましく、具体的には、0.5nm～20nm、さらには1nm～10nmの範囲が好ましい。0.5nm未満の場合には、触媒粒子単体で活性が高すぎ、取り扱いが困難となる。また20nmを越えると、触媒の表面積が減少して反応部位が減少するために、活性が低下するおそれがある。

**【0050】**

白金触媒の代わりに、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、およびオスミウムなどの白金族金属を用いたり、白金とそれら金属の合金を用いても構わない。特に燃料としてメタノールを用いる場合は、白金とルテニウムの合金を用いることが好ましい。

**【0051】**

本発明に用いることのできる導電性炭素としては、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト、カーボンナノチューブなどから選ぶことができる。また、その平均粒子径が5 nm～1000 nmの範囲であることが好ましく、更には10 nm～100 nmの範囲であることが好ましい。ただし実使用時にはある程度凝集がおこるため、粒子径分布としては20 nmから1000 nmあるいはそれ以上と幅広くなってもよい。

**【0052】**

また前述した触媒を担持させるため、導電性炭素の比表面積はある程度大きい方が良く、 $50 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$  更には、 $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$  が好ましい。

**【0053】**

導電性炭素表面への触媒の担持方法は、公知の方法を広く用いることができる。例えば白金および他の金属の溶液に導電性炭素を含浸した後、これら貴金属イオンを還元し導電性炭素表面に担持させる方法などが知られており、特開平2-111440号公報、特開2000-003712号公報などに開示されている。また担持させたい貴金属をターゲットとし導電性炭素にスパッタなどの真空成膜方法により担持させても構わない。

**【0054】**

このようにして作製した電極触媒は、単独でまたはバインダー、高分子電解質、撥水剤、導電性炭素、溶剤などと混合し、高分子電解質膜と後述する拡散層に密着される。

**【0055】**

拡散層3a、3bは、燃料である水素、改質水素、メタノール、ジメチルエー

テルおよび酸化剤である空気や酸素を効率よく、均一に電極触媒層に導入できかつ電極に接触し電子の受け渡しを行えるものである。一般的には、導電性の多孔質膜が好ましく、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンとポリテトラフルオロエチレンとの複合シートなどを用いる。

この拡散層の表面および内部をフッ素系塗料でコーティングし撥水化処理をして用いても構わない。

#### 【0 0 5 6】

電極 4 a、4 b は各拡散層に燃料、酸化剤を効率よく供給できかつ拡散層と電子の授受が行えるものであれば従来から用いられているものを特に限定することなく用いることができる。

#### 【0 0 5 7】

本発明における燃料電池は、高分子電解質膜、電極触媒層、拡散層、電極を図 1 のように積層して作成するが、その形状は任意であり作製方法についても特に限定はなく従来の方法を用いることができる。

#### 【0 0 5 8】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0 0 5 9】

##### 合成例 1

1 0 0 m l のフラスコに 2 0 g のイソプロピルアルコールを入れて、1 0 g の 3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランと、1 0 g のメチルトリエトキシシランを加えた。攪拌しながら、3 . 5 g の 0 . 0 1 N 塩酸を滴下した。オイルバスを用いて 5 0 ° C で 8 時間反応させて、シロキサンポリマー S 1 を得た。

#### 【0 0 6 0】

##### 合成例 2

1 0 0 m l のフラスコに 2 0 g のイソプロピルアルコールを入れて、1 0 g の 3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランと、1 0 g のメチルトリエトキ



シシランを加えた。攪拌しながら、3.5 g の 0.01 N 塩酸を滴下した。オイルバスを用いて 50℃ で 8 時間反応させて、シロキサンポリマー S 2 を得た。

#### 【0061】

##### 合成例 3

100 ml のフラスコに 20 g のイソプロピルアルコールを入れて、10 g の 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシシランと、5 g のジメチルジメトキシシシランと 5 g のメチルトリエトキシシシランを加えた。攪拌しながら、3.5 g の 0.01 N 塩酸を滴下した。オイルバスを用いて 50℃ で 8 時間反応させて、シロキサンポリマー S 3 を得た。

#### 【0062】

##### 実施例 1

100 mL の丸底フラスコに 20 g のシロキサンポリマー S 1 を入れた。窒素置換し、オイルバスに漬けて 80℃ に加熱し還流を開始した。この時から重合の全過程を通じて微量の窒素ガスを流し続けた。アシッド・ホスホオキシ・ポリプロピレングリコール・メタクリレート（ホスマー P P、ユニケミ（株））5 g、メチルエチルケトン 60 g 及び A I B N 10 mg の混合溶液を調整し、滴下ロータから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も 80℃ を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の重合体溶液を得た。

#### 【0063】

この溶液をテフロン（登録商標）シート上に展開し、約 25℃ で 24 時間減圧乾燥した後、空気中に 120℃ で 2 時間熱処理した。得られた膜の膜厚は 0.12 mm であった。この膜にイオンスプッターで金の電極を蒸着し、50℃ で 80% の湿度の雰囲気中で導電率を測定した。この膜の導電率は  $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であった。

#### 【0064】

##### 実施例 2

100 mL の丸底フラスコに 20 g のシロキサンポリマー S 2 を入れた。窒素置換し、オイルバスに漬けて 80℃ に加熱し還流を開始した。この時から重合の全過程を通じて微量の窒素ガスを流し続けた。アシッド・ホスホオキシ・ポリブ

ロピレングリコール・メタクリレート（ホスマーPP、ユニケミ（株））5 g、メチルエチルケトン60 g及びAIBN10 mgの混合溶液を調整し、滴下ロータから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も80℃を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の重合体溶液を得た。

#### 【0065】

この溶液をテフロン（登録商標）シート上に展開し、約25℃で24時間減圧乾燥した後、空気中において120℃で2時間熱処理した。得られた膜の膜厚は0.12 mmであった。この膜にイオンスパッターで金の電極を蒸着し、50℃で80%の湿度の雰囲気中で導電率を測定した。この膜の導電率は $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

#### 【0066】

##### 実施例 3

100 mLの丸底フラスコに20 gのシロキサンポリマーS3を入れた。窒素置換し、オイルバスに漬けて80℃に加熱し還流を開始した。この時から重合の全過程を通じて微量の窒素ガスを流し続けた。アシッド・ホスホオキシ・ポリプロピレングリコール・メタクリレート（ホスマーPP、ユニケミ（株））5 g、メチルエチルケトン60 g及びAIBN10 mgの混合溶液を調整し、滴下ロータから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も80℃を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の重合体溶液を得た。

#### 【0067】

この溶液に1 gのジブチルスズアセトナートのイソプロピルアルコール溶液2重量%を加えた後、室温で30分攪拌した。得られた液をテフロン（登録商標）シート上に展開し、約25℃で24時間減圧乾燥した後、空気中において120℃で2時間熱処理した。得られた膜の膜厚は0.12 mmであった。この膜にイオンスパッターで金の電極を蒸着し、50℃で80%の湿度の雰囲気中で導電率を測定した。この膜の導電率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

#### 【0068】

##### 実施例 4

100 mLの丸底フラスコに20 gのシロキサンポリマーS3を入れた。窒素

置換し、オイルバスに漬けて 80℃ に加熱し還流を開始した。この時から重合の全過程を通じて微量の窒素ガスを流し続けた。アシッド・ホスホオキシ・ポリプロピレングリコール・メタクリレート（ホスマー P P、ユニケミ（株））5 g、2-アミノエタノール 0.69 g、メチルエチルケトン 60 g 及び AIBN 10 mg の混合溶液を調整し、滴下ロートから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も 80℃ を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の重合体溶液を得た。

#### 【0069】

この溶液を攪拌しながら、0.5 g のテトラメトキシシランを添加し、8 時間反応させた。1 g のジブチルスズアセトナートのイソプロピルアルコール溶液 2 重量%を加えた後、室温で 30 分攪拌した。得られた液をテフロン（登録商標）シート上に展開し、約 25℃ で 24 時間減圧乾燥した後、空气中に 100℃ で 2 時間熱処理した。得られた膜の膜厚は 0.12 mm であった。この膜にイオンスパッターで金の電極を蒸着し、50℃ で 80% の湿度の雰囲気中で導電率を測定した。この膜の導電率は  $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であった。

#### 【0070】

##### 実施例 5

100 mL の丸底フラスコに 20 g のシロキサノポリマー S 3 を入れた。窒素置換し、オイルバスに漬けて 80℃ に加熱し還流を開始した。この時から重合の全過程を通じて微量の窒素ガスを流し続けた。アシッド・ホスホオキシ・ポリプロピレングリコール・メタクリレート（ホスマー P P、ユニケミ（株））5 g、2-アミノエタノール 0.69 g、メチルエチルケトン 60 g 及び AIBN 10 mg の混合溶液を調整し、滴下ロートから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も 80℃ を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の重合体溶液を得た。

#### 【0071】

この溶液にイソプロピルアルコール 5 g と、0.5 g のアルミニウムトリセブトキシドとの混合溶液を添加し、8 時間反応させた。その後、テフロン（登録商標）シート上に展開し、約 25℃ で 24 時間減圧乾燥した後、空气中で 100℃ で 2 時間熱処理した。得られた膜の膜厚は 0.12 mm であった。この膜にイオンスパッターで金の電極を蒸着し、50℃ で 80% の湿度の雰囲気中で導

電率を測定した。この膜の導電率が  $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であった。

#### 【0072】

##### 比較例 1

100 ml のフラスコにアシッド・ホスホキシ・ポリプロピレングリコール・メタクリレート（ホスマー P P、ユニケミ（株））5 g と、メチルエチルケトン 30 g との混合液を加え、微量で窒素置換した後、30 g のメチルエチルケトンと AIBN 10 mg の混合溶液を滴下ロートから数分間かけて等速で滴下した。滴下終了後も 80℃ を維持し、一夜攪拌を続けて、帯黄色の重合体溶液を得た。

#### 【0073】

この溶液をテフロン（登録商標）シート上に展開し、約 25℃ で 24 時間減圧乾燥した後、空気中において 120℃ で 2 時間熱処理した。得られた膜の膜厚は 0.12 mm であった。この膜をシロキサンを含まないサンプルとして、燃料電池セルの比較実験に用いた。

#### 【0074】

##### 燃料電池セルにおける電圧－電流曲線の評価

触媒（白金 40 wt %－ルテニウム 20 wt %）担持導電性炭素（IEPC 40 A－II、石福金属興業（株）製）4 g を、水 10 g、ナフィオン 5 % 溶液（和光純薬社製）8 g とともに混合しペースト状にした。

#### 【0075】

このペーストを、厚さ 0.2 mm のカーボンペーパー（東レ（株）製、TGP－H－060）の表面に塗工し乾燥させた。この時の白金－ルテニウム合金の塗布量は約  $4 \text{ mg/cm}^2$  であった。実施例 1～3 の電解質膜および比較例としてナフィオン 117（デュポン製、厚み  $1.25 \mu\text{m}$ ）の各電解質膜の両面に、前記カーボンペーパーの触媒塗工面を密着し、100℃、4.9 MPa（50 kg/cm<sup>2</sup>）でプレス処理し、MEA（Membrane Electrode Assembly）とした。

#### 【0076】

上記で作製した MEA を燃料電池のセルに組み込みそれぞれセルを作製した。

セル面積は  $25\text{ cm}^2$  である。

それぞれのセルについて、燃料極側には 5%メタノール水溶液、空気極側には空気をそれぞれ供給した。セル全体を  $80^\circ\text{C}$  にて保温しながら発電をおこなった。

#### 【0077】

実施例 1～3 の電解質膜を用いたセルと、比較例の電解質膜を用いたセルの電流と電圧の関係を図 2 に示す。実施例 1～3 の本発明の燃料電池セルにおいては  $0.6\text{ A/cm}^2$  まで安定して出力が取り出せるが、比較例 1 においては製造例よりも低い電流量しかとり出せないことがわかる。

#### 【0078】

##### 【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明は、リン酸基含有シロキサン高分子化合物が優れた耐熱性を有し、製膜が可能であり、高い導電性を示す燃料電池用シロキサン高分子電解質膜を提供することができ、またイオン交換膜などに好適に利用できる。

また、本発明は、上記の高い導電性を示すシロキサン高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の燃料電池の一例を示す部分概略図である。

##### 【図 2】

実施例 1～3 の電解質膜を用いたセルと、比較例の電解質膜を用いたセルの電流と電圧の関係を示す図である。

##### 【符号の説明】

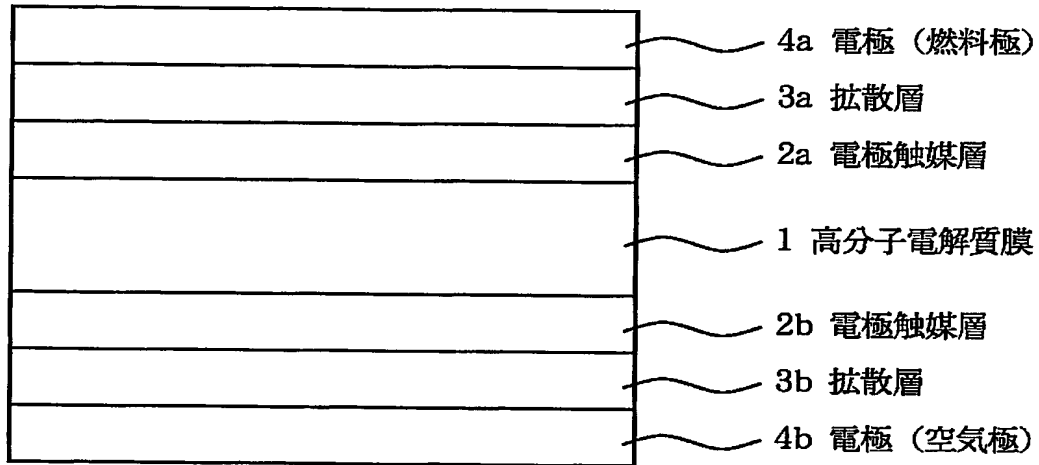
- 1 高分子電解質膜
- 2 a 電極触媒層
- 2 b 電極触媒層
- 3 a 拡散層
- 3 b 拡散層
- 4 a 電極（燃料極）

4 b 電極（空気極）

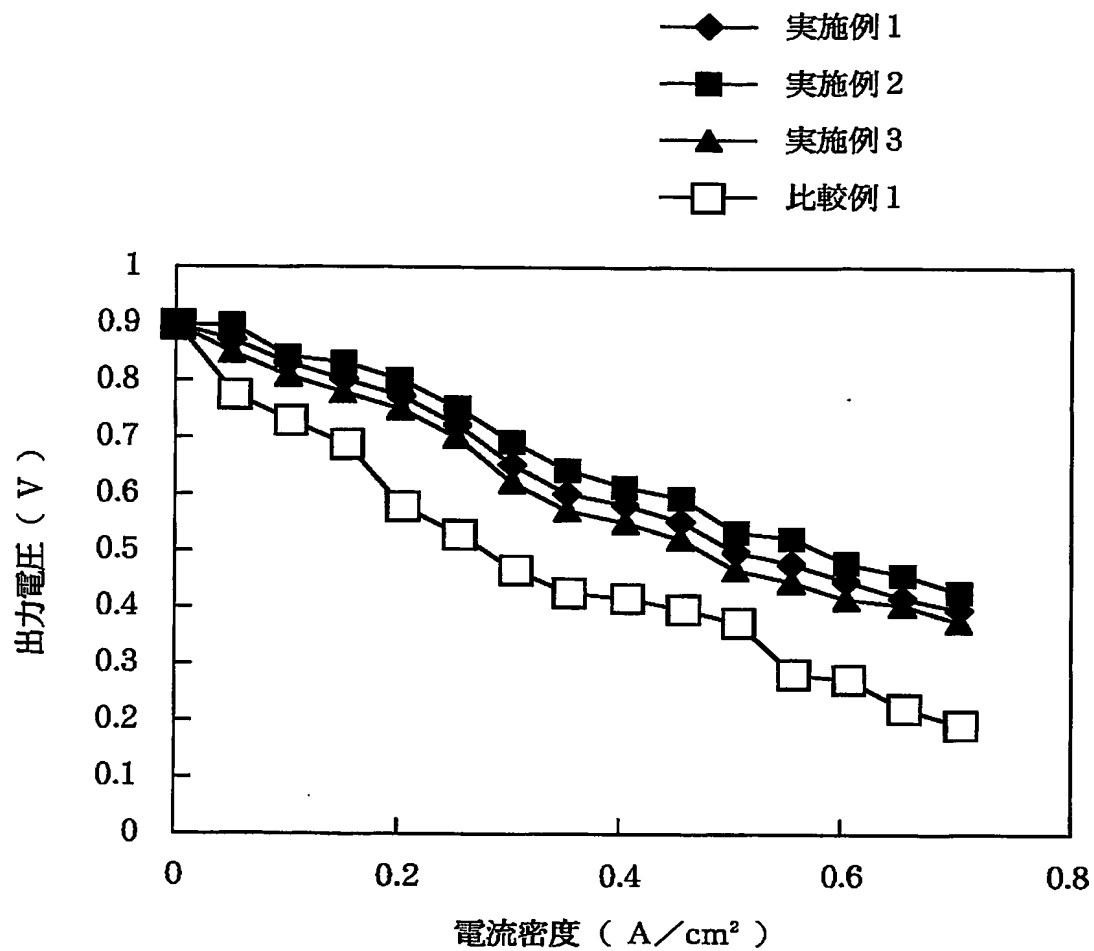
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い導電性を示す燃料電池用シロキサン高分子電解質膜及びその電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸エステル類官能基を有するシラン化合物又はその加水分解生成物と、リン酸基を含有する (メタ) アクリル酸エステル類がビニル重合し、かつシロキサン架橋してなるポリシロキサンを含有するシロキサン高分子電解質膜及びその電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池。前記加水分解生成物がメチルアルコキシシランと、アルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステル類を加水分解・縮重合して得た加水分解生成物である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 5 2 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
氏 名 キヤノン株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 6 5 2 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 2 1 8 7 8 3 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

奈良県生駒郡三郷町城山台 5 丁目 1 1 番 1 2 号

氏 名

ユニケミカル株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**